

学校编码: 10384

密级\_\_\_\_\_

学 号: 22320121151299

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

珠江口秋季沉积物氮移除

Sedimentary Nitrogen Removal in the Pearl River Estuary  
in Autumn

江新磊

指导教师姓名: 高树基 教授

专 业 名 称: 海 洋 化 学

论文提交日期: 2015 年 5 月

论文答辩时间: 2015 年 5 月

2015 年 5 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(高树基)课题(组)的研究成果,获得(高树基)课题(组)经费或实验室的资助,在(近海海洋环境科学国家重点实验室的氮循环功能实验室)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

2015 年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打√或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

# 目 录

目 录.....	I
CONTENTS.....	III
摘 要.....	V
ABSTRACT.....	VII
术语和缩略语.....	IX
第 1 章 绪 论 .....	1
1.1 沉积物氮移除的简介.....	1
1.1.1 水环境氮循环简介.....	1
1.1.2 沉积物氮移除路径.....	6
1.2 珠江口的背景简介.....	15
1.2.1 珠江口的自然环境简介.....	15
1.2.2 珠江口的氮移除研究进展.....	18
1.3 研究目的和论文框架.....	21
1.3.1 研究目的和内容.....	21
1.3.2 论文框架.....	21
第 2 章 实验材料和方法 .....	23
2.1 研究区域与采样方法.....	23

2.2	实验设备与技术路线.....	24
2.2.1	实验设备 .....	24
2.2.2	技术路线 .....	27
第 3 章	珠江口秋季沉积物中氮移除潜力 .....	39
3.1	珠江口秋季沉积物中厌氧铵氧化与协同反硝化的确认.....	39
3.2	珠江口秋季沉积物中氮移除潜力的探讨.....	42
3.3	本章小结.....	54
第 4 章	珠江口秋季沉积物中氮移除速率和控制机制 .....	55
4.1	珠江口秋季沉积物氮移除速率.....	55
4.2	对珠江口秋季沉积物氮移除的控制机制的探讨.....	65
4.3	本章小结.....	71
第 5 章	总结与展望 .....	72
5.1	本论文总结.....	72
5.2	有待解决的问题和展望.....	73
	参考文献.....	74
	附录.....	79
	致谢.....	86

# Contents

<b>Contents .....</b>	<b>III</b>
-----------------------	------------

<b>Abstract.....</b>	<b>VII</b>
----------------------	------------

<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

<b>1.1 Introduction to sedimentary nitrogen removal .....</b>	<b>1</b>
---	----------

1.1.1 Introduction to aquatic environmental nitrogen cycle .....	1
--	---

1.1.2 Sedimentary nitrogen removal pathways .....	6
---	---

<b>1.2 Introduction to the Pearl River Estuary .....</b>	<b>15</b>
--	-----------

1.2.1 Introduction to the PRE's environment.....	15
--	----

1.2.2 Advances in the research on the PRE nitrogen removal .....	18
--	----

<b>1.3 Research objectives and thesis's structure .....</b>	<b>21</b>
---	-----------

1.3.1 Research objectives and contents.....	21
---	----

1.3.2 Thesis' structure .....	21
-------------------------------	----

<b>Chapter 2 Materials and methodology .....</b>	<b>23</b>
--	-----------

<b>2.1 Study area and sampling methods.....</b>	<b>23</b>
---	-----------

<b>2.2 Experimental equipemnt and technical route .....</b>	<b>24</b>
---	-----------

2.2.1 Equipment .....	24
-----------------------	----

2.2.2 Technical route .....	27
-----------------------------	----

<b>Chapter 3 Sedimentary nitrogen removal potentials in the Pearl River Estuary in autumn .....</b>	<b>39</b>
---	-----------

<b>3.1 Identifications of ANAMMOX and co-denitrification in the PRE sediment in autumn .....</b>	<b>39</b>
--	-----------

3.2 Discussion on sedimentary nitrogen removal potentials in the PRE in autumn .....	42
3.3 Brief summary .....	54
<b>Chapter 4 Sedimentary nitrogen removal rates and the controlling factors in the Pearl River Estuary in autumn .....</b>	<b>55</b>
4.1 Sedimentary nitrogen removal rates in the PRE in autumn .....	55
4.2 Discussion on the mechanism of the sedimentary nitrogen removal rates in the PRE in autumn .....	65
4.3 Brief summary .....	71
<b>Chapter 5 Conclusions and prospects .....</b>	<b>72</b>
5.1 Major conclusions .....	72
5.2 Outlook .....	73
<b>References .....</b>	<b>74</b>
<b>Appendix .....</b>	<b>79</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>86</b>

## 摘要

珠江口作为珠江流域的入海口，位于华南广东省的最南端，其南面通向南海北部，周围紧邻着经济高度发达、人口稠密的珠江三角洲经济区。珠江口的氮循环受到周边区域的工业、农业、水产养殖和生活污水排放的影响日益严重，富营养化等一系列相关的生态负面效应随之而来。珠江口内部氮元素的迁移转化情况亟待研究了解。

本研究主要专注于珠江口内的水环境中沉积物内各种氮移除过程及其脱氮速率。

本研究采用了目前在脱氮研究领域最先进的同位素配对技术计算模式，此方法用氧化亚氮的氮同位素比值修正了厌氧氨氧化对反硝化速率计算造成的干扰，并且将各反应的氧化亚氮产率以及厌氧氨氧化的氮气产率都考虑进计算中；此种同位素配对计算模式可以在同位素质谱仪测量结果的基础上，对沉积物中硝化、反硝化、耦合硝化反硝化和厌氧氨氧化各自产生的氮气产率和氧化亚氮的产率给出准确的计算结果。

本研究于 2013 年秋季的 11 月，沿着珠江口伶仃洋河口湾内主水道的一条断面展开现场采样调查和现场培养。通过 5 个站点 A1、A3、A4、A6 和 A9 的水体、沉积物样品的采集以及同时展开的甲板培养实验，我们定性地确定了主航道断面上沉积物环境中存在的氮元素脱气移除微生物过程的种类，并定量地计算出该断面上原位沉积物的各种脱氮微生物路径的脱氮反应速率：各站反硝化速率范围是  $71.9 \pm 118.3$  至  $1473.2 \pm 2407.1 \mu\text{molN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，各站厌氧氨氧化速率范围是  $1.8 \pm 1.2$  至  $3.2 \pm 0.7 \mu\text{molN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，各站耦合硝化反硝化占总反硝化比例的范围是 67.3% 至 93.9%。

在泥浆培养实验中，各类脱氮路径的潜在脱氮速率被测定。经泥浆培养实验判定，A1 站不存在厌氧氨氧化，其余站位均存在厌氧氨氧化；所有站位均存在协同反硝化。协同反硝化反应路径在珠江口沉积物中首次被发现，并且这也是协同反硝化反应在全世界水环境中首次被真实的培养实验所确认。并且，针对原位培养的分析表明，在所有 5 个站点中，协同反硝化的氧化亚氮产率与反硝化的氧化亚氮产率之比值皆高于厌氧氨氧化的氮气产率与反硝化的氮气产率之比值。

在以上基础上，我们将珠江口中各个环境因子同断面上各个站点的原位脱氮



速率相对照, 由于沉积物自身的高异质性特征以及上覆水对沉积物内部的影响有限, 原位脱氮速率与各个水体环境参数的对应关系不甚明显。

**关键词:** 珠江口; 沉积物; 厌氧氨氧化; 反硝化; 协同反硝化

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

The Pearl River Estuary is the entrance of the Pearl River drainage basin to the sea, which is situated at the south end of Guangdong Province in South China and faced with the northern part of the South China Sea. A number of developed cities of the Pearl River Delta encircle the Pearl River Estuary. The nitrogen cycle system in the Pearl River Estuary has been severely perturbed by the stress of nearby industry, agricultural fertilization, aquaculture and sanitary sewage. Subsequently, a cascade of negative ecological effects such as eutrophication takes place. The research on the nitrogen cycle pathways in the Pearl River Estuary is urgently needed.

This study focuses on the Pearl River Estuary's sedimentary nitrogen removal processes and their individual reaction rate.

In our study, an advanced calculation approach of isotope pairing technique has been applied. This approach rectified the denitrification rate calculation error made by the pathway of anammox with the  $\text{N}_2\text{O}$ 's isotope ratio of nitrogen. And also, anammox rate and  $\text{N}_2\text{O}$  production rate were accounted into the total nitrogen removal. This approach can in principle lead to the  $\text{N}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  production rates from sedimentary nitrification, denitrification, coupled nitrification-denitrification and anammox.

In December of 2013, we collected intact core sediment and surface sediment from 5 sites, A1, A3, A4, A6 and A9, along a transect in the Pearl River Estuary. On the basis of our shipboard incubation experiments, we gained the nitrogen removal rates of individual microbial pathways: the range of the denitrification rates in 5 sites is from  $71.9 \pm 118.3$  to  $1473.2 \pm 2407.1 \mu\text{molN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ; the range of the anammox rates in 5 sites is from  $1.8 \pm 1.2$  to  $3.2 \pm 0.7 \mu\text{molN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ; the range of the coupled nitrification-denitrification fraction of total denitrification is from 67.3% to 93.9%.

In the slurry incubations, it is demonstrated that there was no anammox in site A1 while anammox existed in all other 4 sites and co-denitrification occurred in all 5 sites. It is the first time that co-denitrification was found and substantiated by real incubations in the Pearl River Estuary and the whole world's aquatic environments.

Again, the intact core sediment incubations showed that in all sites the contribution of co-denitrification to the total  $\text{N}_2\text{O}$  production is higher than anammox to the total  $\text{N}_2$  production.

According to the above work, we plotted a variety of environmental factors against the in situ nitrogen removal rates in all 5 sites. However, due to the high heterogeneity of sediment, a limited number of data like this hardly presented any statistically valid and clear correlation between the in situ sedimentary nitrogen removal rates and the aquatic environmental factors.

**key words:** Pearl River Estuary; Sediment; ANAMMOX; Denitrification; Co-denitrification

## 术语和缩略语

**PRE:** Pearl River Estuary, 珠江口。

**N:** Nitrogen, 氮。

**N<sub>2</sub>:** Dinitrogen, 氮气。

**N<sub>2</sub>O:** Nitrous oxide, 氧化亚氮。

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:** Nitrate, 硝酸根。

**NO<sub>2</sub><sup>-</sup>:** Nitrite, 亚硝酸根。

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:** Ammonium, 铵根。

**CTD:** Conductivity& Temperature& Depth Recorder, 海上盐度、温度、深度探测记录仪。

**GDP:** Gross domestic product, 国内生产总值。

**GC-IRMS:** Gas chromatography-isotope ratio mass spectrometer, 气相色谱仪-同位素比值质谱仪联用系统。

**IPT:** Isotope pairing technique, 同位素配对技术, 即本论文中介绍的计算脱氮产率的方法。

**ANAMMOX:** Anaerobic ammonium oxidation, 厌氧铵氧化反应。

**DNRA:** Dissimilatory nitrate reduction to ammonium, 异化型硝酸盐还原到铵。

**AOB:** Ammonia oxidizing bacteria, 氨氧化细菌。

**AOA:** Ammonia oxidizing archaea, 氨氧化古菌。

## 第1章 绪论

### 1.1 沉积物氮移除的简介

#### 1.1.1 水环境氮循环简介

氮元素因其原子内部的电子结构导致其化学性质具有一定的特殊性，因而，从最高价态的 V 价至最低价态的 -III 价，含氮物质的价态分布在一个较广的化学价态跨度上，水环境中比较常见的含氮物质包括：硝酸根离子  $\text{NO}_3^-$  (+V 价)、亚硝酸根离子  $\text{NO}_2^-$  (+III 价)、氧化亚氮  $\text{N}_2\text{O}$  (+I 价)、氮气  $\text{N}_2$  (0 价)、铵根离子  $\text{NH}_4^+$  或氨气  $\text{NH}_3$  (-III 价)、蛋白质氨基酸等有机态氮 (-III 价)；根据图 1.1.1 中所示，在这些不同价态的含氮物质之间存在着各种转化关系。水环境中的氮循环路径主要包括了：反硝化作用、硝化作用、厌氧氨氧化、硝酸根同化还原、亚硝酸根同化还原、铵根的同化吸收、矿化分解和固氮作用(Capone 等，2008)。

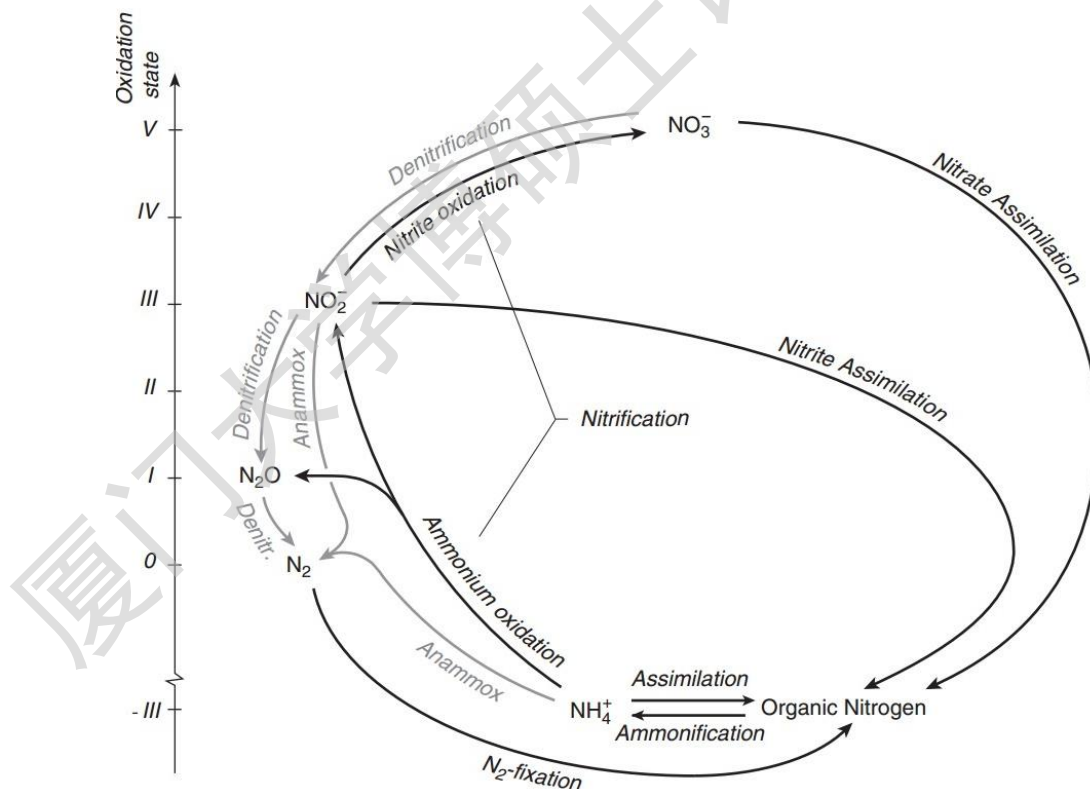
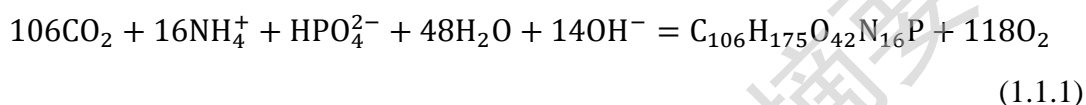


图 1.1.1 水环境中氮循环示意图(Capone 等，2008)

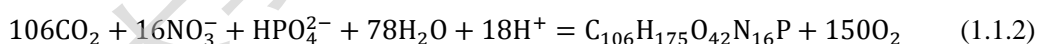
Figure 1.1.1 Schematic illustration of aquatic nitrogen cycle

能够行光合作用进行自养和以化学能自养的初级生产者在吸收氮源时,若有负价态的铵根离子或者氨气可以利用,一般初级生产者会优先使用并同化到自身体内形成氨基酸、蛋白质等含氮有机物质,此过程就是铵根的同化吸收,某些情况下,小分子的含氮有机态物质也可以扮演类似铵根离子和氨气的角色充当同化作用中使用的氮源(张爱民, 2009)。水环境中吸收利用氨或铵的最主要的初级生产者是真光层的浮游植物,若按照修正过的浮游植物体内有机质的平均化学式  $C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P$ (Anderson, 1995),铵根的同化吸收过程可表示为反应式:



当水环境中铵及氨不充足时,初级生产者会利用价态较高的硝酸根或者亚硝酸根离子作为同化的氮源,此过程中氮的价态会降为负价态,也会耗费更多生产者的能量,这就是硝酸根同化还原或亚硝酸根同化还原的反应(Capone 等, 2008)。绝大多数的浮游植物都可以催化完成这个硝酸根还原的过程,而类似 *Prochlorococcus* 以及 *Synechococcus* 中的一部分就不具备这种能力(Moore 等, 2002)。由于亚硝酸根是硝酸根同化吸收还原过程中的中间产物,所以,能够吸收利用硝酸根的生物一般都具有同化吸收亚硝酸的能力(Capone 等, 2008)。

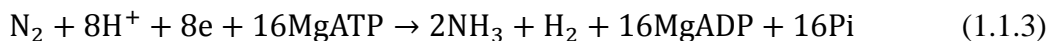
硝酸根同化还原或亚硝酸根同化还原的过程可表示为反应式:



当正价态的氮源也缺乏时,某些微生物会将化学性质稳定的氮气转化生物可利用氮,此过程即为生物固氮作用,其反应式可参考式子 1.1.3(张润 & 陈敏, 2010);

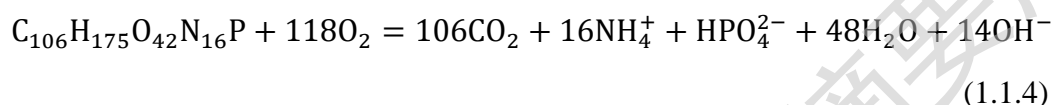
固氮微生物在水环境中种群复杂,包括了好氧细菌、厌氧细菌、兼性厌氧细菌、古菌以及蓝藻,而原核生物界的蓝藻门的束毛藻属被认为是海洋中的十分重要的固氮微生物,近几十年内受到研究者的特别关注(Dugdal 等, 1961; Capone & Carpenter, 1997; 徐继荣等, 2004; 张润 & 陈敏, 2010)。

生物固氮过程可表示为反应式:



从以上几类途径被吸收同化到生物体内的氮元素会在食物网中进行传递,生物体内的新陈代谢会将有机质分解,从而释放出铵根离子,排出体外的废物及死亡后的残骸内的有机态氮在环境中微生物分解者的作用下也会最终降解为铵根离子,这些都可统称为铵化分解反应,而在生物体外进行的有机氮分解也可称为氮的矿化分解(Capone 等, 2008; Libes, 2011)。

氮的矿化分解过程可表示为反应式:



随着近年来氮循环领域研究的不断深入,越来越多新的氮循环路径被发现(Brandes 等, 2007)。其中很多在图 1.1.1 中并没有展示。

异化型硝酸盐还原到铵反应是指无氧条件下硝酸根离子与硫离子( $\text{S}^{2-}$ )在微生物酶的催化作用下从最高价态的+V 价还原到-III 价的铵根离子的过程(Song 等, 2013), 反应式可以参考式子 1.1.5。因其反应物和反应产物都是生物可利用氮, 并且该过程发生的环境中往往富含硫离子, 这会抑制具有脱氮效果的反硝化作用和反硝化作用, 使生物可利用氮被保存在环境中不被脱去(An 等, 2002; An & Gardner, 2002; Gardner 等, 2006); 但厌氧铵氧化在这种高硫离子环境中不会被抑制, 仍可将生物可利用氮转化为氮气脱除。

行异化型硝酸盐还原到铵作用的微生物在细菌界、古菌界、真菌界都有分布, 在细菌界中的变形菌门、拟杆菌门、浮霉菌目和厚壁菌门中均有发现(Mohan 等, 2004; 龚骏等, 2013)。

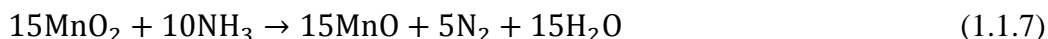
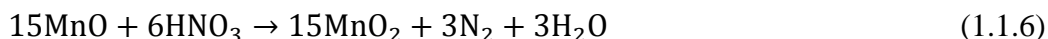
异化型硝酸盐还原到铵反应可表示为反应式:



天然沉积物中若存在一氧化锰或者二氧化锰, 则可以催化硝酸根离子与铵根离子的非生物纯化学反应, 该反应属于化学反硝化的一种, 在无微生物介入的情况下就可自发进行(Luther 等, 1997; Luther 等, 1998), 但是 Brandes 等 (2007)

猜测现实的自然环境中往往都存在着微生物的酶的控制和介入。

可表示为反应式：



Luther 等 (1998)将以上两个反应式联立后，得到：



特别地，氮循环中的反硝化作用、硝化作用和厌氧铵氧化存在于水环境的沉积物和水体中。这几种氮的在水环境沉积物中的转化路径是本研究的主要关注点，将在本章 1.1.2 节中做专门的详细介绍。

工业革命后的几百年来，尤其是最近的几十年来，人类对自然水环境中的氮循环干扰越来越严重，原本的各种物质、能量的平衡被越来越频繁、越来越剧烈地扰动甚至被完全打破，相应地，一系列的负面后果、生态灾难接踵而至。

在城市、乡村附近的水环境，往往成为含有高有机态和无机态氮的生活污水的最终排放归宿；矿石燃料的燃烧、汽车尾气、工业废气将大量含氮的化合物排放到空气中，这些含氮物质经过一系列的化学反应后又随干沉降或者湿沉降抵达地球表面并进入水体(郭李萍 & 林而达, 1999; 李欠欠 & 汤利, 2010); 由于农业管理技术的缺陷导致化肥、有机肥过量施用，无法吸收的氮肥最终淋溶、冲刷至湖泊、水库、河流、海洋中，农田成为严重的污染面源(武志杰, 1994); 湖泊和海洋近岸水域中，用于人工养殖水产品的饵料和化肥则将大量的含氮物质引入水体(王云龙, 2005)。

通过以上种种渠道进入水环境的生物可利用氮会激发生态系统内初级生产力的增长并增加生物量，在高营养盐条件下占竞争优势的浮游植物会大量增殖占据有利的生态位，该水生生态系统的群落结构将会被改变，这就是淡水系统的水华或者海洋中的赤潮；某些藻种甚至还会分泌毒素，危害水体中的其他生物(Anderson, 1997); 而这些浮游植物死亡后的残骸一般容易被降解，在水体中矿化的过程时，会释放二氧化碳并消耗氧气，造成水体缺氧和水质的酸化，最严重时 would 形成水中的死区，仅适合一部分厌氧微生物生活，一般动植物难以适应、生存，而被降解释放出的有机质中的氮元素则会继续被活的藻类吸收增加水体的生



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.